KINETIK UND REAKTIONSMECHANISMUS DER RASCHIGSCHEN HYDROXYLAMINSYNTHESE.

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Eberhart Degener
geb. zu Lüneburg

Würzburg 1955

KINETIK UND REAKTIONSMECHANISMUS DER RASCHIGSCHEN HYDROXYLAMINSYNTHESE.

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Eberhart Degener
geb. zu Lüneburg

Tag der mündl. Prüfung:

2. März 1955

Würzburg 1955

1. Referent:
PROF. DR. F. SEEL

2. Referent:
PROF. DR. F. G. FISCHER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Es wurde die Stöchiometrie und die Kinetik der Raschigschen Hydroxylamindisulfonat-Synthese [1]

$$NO_2^- + 2\ SO_3H^- + H^+ \longrightarrow HON(SO_3)_2^{2-} + OH_2$$

in Lösungen niedriger Wasserstoffionen-aktivität (pH 5 - 7) untersucht.

Zunächst wurden analytische Methoden ausgearbeitet, welche die quantitative Bestimmung von Sulfit, Hydrogensulfit und Hydroxylamindisulfonat in einer Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktionslösung ermöglichten. Die Gesamtkonzentration des "vierwertigen" Schwefels konnte neben Nitrit und Hydroxylamindisulfonat einwandfrei jodometrisch bestimmt werden, wenn die Analysen in einer auf pH 5,4 - 6 gepufferten Lösung durchgeführt wurden. Exakte Ergebnisse wurden nur dann erhalten, wenn die Analysenprobe in einen Überschuß Jodlösung pipettiert wurde, um die ziemlich rasch ablaufende Hydroxylamindisulfonat-Reaktion zum Stillstand zu bringen. Das unverbrauchte Jod konnte nicht mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert werden, da die vorhandene salpetrige Säure die Stöchiometrie der Jod-Thiosulfat-Reaktion verändert. Der Jodüberschuß ließ sich jedoch zuverlässig mit Natriumarsenitlösung bestimmen.

Die Hydrogensulfit-konzentration wurde durch azidimetrische Titration ermittelt. Zur Indizierung des Äquivalenzpunktes erwies sich der Indikator Thymolphthalein geeigneter als das von Raschig verwendete Phenolphthalein. Die Genauigkeit der Hydrogensulfit-bestimmung konnte ferner verbessert werden, indem die Reaktionslösung zur Analyse in einen bekannten Überschuß Natronlauge pipettiert wurde und hierdurch die (H^+-katalysierte) Hydroxylamindisulfonat-Reaktion zum Stehen gebracht wurde. Die Bestimmung des Hydrogensulfits erfolgte dann bequem durch Ermittlung des Laugeüberschußes.

Da alle bislang bekannten Methoden der Hydroxylamin-

---

1) F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin 1924, S. 7 - 13. D.R.P. 41987 (1887).

disulfonat-bestimmung bei Anwesenheit von Nitrit und Sulfit versagen, mußten hierfür neue Analysenverfahren entwickelt werden. Die jodometrische Bestimmung von Hydroxylamindisulfonat macht von der bisher unbekannten Tatsache Gebrauch, daß Hydroxylamindisulfonat in einer auf pH 9,8 gepufferten Lösung durch einen Überschuß von Jod ziemlich rasch zu N_2O und Sulfat oxydiert wird. Obwohl bei dieser Reaktion kleinere Mengen von Nitrit (ca. 6%) entstehen, ließen sich gut reproduzierbare Analysenergebnisse erhalten, sofern eine genau festgelegte Arbeitsweise eingehalten wurde. Das störende Sulfit konnte vor der Analyse bequem bei pH 5,6 zu Sulfat oxydiert werden, während Nitrit bei Ausschluß von Tageslicht die Analyse nur unwesentlich beeinflußt.

Die Hydroxylamindisulfonat-konzentration konnte auch colorimetrisch ermittelt werden, nachdem das Hydroxylamindisulfonat in alkalischer Lösung zum violetten Nitrosodisulfonat oxydiert worden war. Wenn Silberoxyd als Oxydationsmittel verwendet wurde, verursachte die Gegenwart von Nitrit keine Störung. Dagegen mußte Sulfit vor der Analyse entfernt werden, indem es bei pH 5,6 mit Jod zu Sulfat oxydiert wurde.

Mit Hilfe der ausgearbeiteten analytischen Verfahren wurde die Stöchiometrie der Hydroxylamindisulfonat-Reaktion untersucht, welche durch zahlreiche Nebenreaktionen beeinflußt wird, 1. durch die Hydrolyse des Hydroxylamindisulfonat-ions, 2. durch die Bildung von Nitridotrisulfonat, 3. durch eine Zersetzung des Hydroxylamindisulfonats durch salpetrige Säure und 4. durch die Autoxydation des Sulfit-ions. Durch die Versuche konnten folgende Ergebnisse sichergestellt werden:

1. Ob in den Nitrit-Hydrogensulfit-Lösungen stöchiometrische Mengen von Hydroxylamindisulfonat entstehen, hängt (im Gegensatz zu den Annahmen Raschigs) weniger vom pH-Wert der Reaktionslösung ab als vielmehr vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Nitrit und Sulfit.

2. Die Hydroxylamindisulfonat-Synthese wird auch in

verdünnter Lösung durch Bildung von Nitridotrisulfonat stark beeinträchtigt. Zur Zurückdrängung dieser Nebenreaktion muß die Reaktionslösung stark gekühlt und ein Überschuß Sulfit vermieden werden.

3. Bei Ausschluß von Nebenreaktionen entspricht die Stöchiometrie der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion in jedem Stadium der unmittelbaren Bildung von Hydroxylamindisulfonat.

Orientierende Messungen mit der Glaselektrode zeigten, daß eine Erhöhung der Wasserstoffionen-aktivität die Bildung des Hydroxylamindisulfonats außerordentlich beschleunigt. Es ergab sich, daß die Hydroxylamindisulfonat-bildung im pH-Bereich 5,4 - 7 bequem kinetisch verfolgt werden kann. Um den Einfluß von a_{H^+} auszuschalten, wurden die Geschwindigkeiten der Reaktion in pH-stabilen Essigsäure-Acetat- bzw. Dihydrogenphosphat-Monohydrogenphosphat-Lösungen gemessen. Der Ablauf der Reaktion wurde verfolgt, indem analytisch die zeitliche Abnahme des Sulfitschwefels bestimmt wurde.

In Phosphatlösungen mit einem pH > 6,5 nahmen die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionsansätze proportional mit dem Produkt der Konzentrationen von Nitrit und Sulfitschwefel zu. Bei konstantem pH stimmte auch der Kurvenverlauf des Sulfitverbrauchs mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung überein. Eine allgemeine Säurekatalyse durch Dihydrogenphosphat oder Monohydrogenphosphat wurde nicht festgestellt. Bei einer Erhöhung der Azidität der Phosphat-Pufferlösungen stieg die Reaktionsgeschwindigkeit etwas mehr als linear mit der Wasserstoffionen-aktivität an. Nachdem die pH-Abhängigkeit des Säure-Base-Gleichgewichts SO_3H^-/SO_3^{2-} berücksichtigt worden war, ergab sich, daß die Hydroxylamindisulfonat-bildung im wesentlichen durch ein in c_{H^+} quadratisches Glied bestimmt wird.

In Essigsäure-Acetat-Pufferlösungen (pH 5 - 6) nahm die Bildungsgeschwindigkeit des Hydroxylamindisulfonats nicht linear mit der Konzentration des Sulfitschwefels zu.

Bei gleichbleibender Sulfitkonzentration waren die Anfangsgeschwindigkeiten dagegen in gleicher Weise wie in den Phosphatlösungen der Nitritkonzentration proportional. Ein Vergleich verschiedener Meßreihen ergab, daß sich die Gesamtgeschwindigkeit aus einem sulfitabhängigen und einem sulfitunabhängigen Anteil zusammensetzte.

Unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit konnte insgesamt folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Hydroxylamindisulfonat aufgestellt werden:

$$v = \frac{d\, c_{HON(SO_3)_2^{2-}}}{dt} = k_1 \cdot c_{NO_2^-} \cdot a_{H^+}^2 + k_2 \cdot c_{NO_2^-} \cdot c_{SO_3^{2-}} \cdot a_{H^+}^2 .$$

Es ergibt sich hieraus, daß der Chemismus der Reaktion über mindestens zwei Reaktionslinien verläuft. Da $c_{NO_2^-}$ im Geschwindigkeitsgesetz nur in erster Ordnung auftritt, entfallen Reaktionslinien, die über N_2O_3 verlaufen. Besonders interessant ist das Glied $k_1 \cdot c_{NO_2^-} \cdot a_{H^+}^2$. Es entspricht in Form und Größe dem kinetischen Gesetz für die Geschwindigkeit der Nitrit-Azid-Reaktion.

$$NO_2^- + N_3^- + 2\ H^+ \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O.$$

Hieraus muß geschlossen werden, daß in beiden Fällen der gleiche Reaktionsschritt die Geschwindigkeit des Stoffumsatzes bestimmt, nämlich die Bildung eines Teilchens, welches aus einem Nitrit-ion und zwei Wasserstoffionen entsteht. Es kann sich hierbei nur um das Nitrosylion NO^+ oder eine seiner Hydratformen, NO_2H_2, handeln. Aus der Tatsache, daß die Hydroxylamindisulfonatsynthese rascher verläuft als die Nitrit-Azid-Reaktion, ist zu schließen, daß neben NO^+ auch die salpetrige Säure in Aktion tritt. Besonders auffällig ist, daß die Ordnung in Bezug auf $c_{SO_3^{2-}}$ in keinem Fall größer als 1 wird, wiewohl insgesamt zwei Sulfit-ionen angelagert werden. Es deutet dies darauf hin, daß nicht die Anlagerung von SO_3^{2-} (oder SO_3H^-) an HNO_2 die Reaktionsgeschwindigkeit

bestimmt, sondern der (offensichtlich durch H^+ katalysierte) Zerfall des primär gebildeten Komplexes $\left[HO\overset{\delta}{N}\cdot SO_3\right]^{2-}$. Als plausibles Zerfallsprodukt erscheint hierbei das Nitrososulfonat-ion $ON\cdot SO_3^-$.

Insgesamt läßt sich der Chemismus der Hydroxylamindisulfonat-Synthese durch das folgende Gleichungssystem darstellen:

Vorgelagerte Gleichgewichte:

$$NO_2^- + H^+ \rightleftharpoons NO_2H$$

$$SO_3H^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$$

$$NO_2H + SO_3^{2-} \rightleftharpoons \left[HO\overset{\delta}{N}\cdot SO_3\right]^{2-}$$

Geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen:

1. $HO\cdot NO + H^+ \longrightarrow NO^+ + OH_2$

2. $\left[HO\overset{\delta}{N}\cdot SO_3\right]^{2-} + H^+ \longrightarrow ON\cdot SO_3^- + OH_2$

Folgereaktionen:

$$NO^+ + SO_3^{2-} \longrightarrow ON\cdot SO_3^-$$

$$ON\cdot SO_3^- + SO_3^{2-} \longrightarrow ON(SO_3)_2^{3-} \xrightarrow{H^+} HON(SO_3)_2^{2-}.$$

BÖHLER WÜRZBURG